

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69159

(P 2 0 0 2 - 6 9 1 5 9 A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.CI.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C08G 59/62

C08G 59/62

4J002

C08K 3/00

C08K 3/00

4J036

5/00

5/00

C08L 63/00

C08L 63/00

C

63/10

63/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2000-266000(P 2000-266000)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(22)出願日

平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 天羽 悟

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】不燃性の水溶液で現像可能な低誘電正接の感光性エポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】(a) : 多官能エポキシ樹脂40~70重量部、(b) : フェノール性水酸基を有する樹脂30~60重量部、(a), (b) 成分の総量100重量部に対し、(c) : 光酸発生剤1~10重量部を含有する感光性エポキシ樹脂組成物において、少なくとも(b) 成分が脂環構造を有する樹脂である感光性エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) : 多官能エポキシ樹脂40~70重量部、(b) : フェノール性水酸基を有する樹脂30~60重量部、(a), (b) 成分の総量100重量部に対し、(c) : 光酸発生剤1~10重量部を含有する感光性エポキシ樹脂組成物において、少なくとも(b)成分が脂環構造を有する樹脂であることを特徴とする感光性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記(a), (b)成分の総量100重量部とし、さらに(d)成分: 脂環構造を有していてもよいカルボン酸変性エポキシアクリレート5~50重量部、(e)光ラジカル重合開始剤0.1~1.0重量部を含有する請求項1に記載の感光性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記(a)成分が、(a1) : エポキシ当量90~190g/eqの二官能エポキシ樹脂20~50重量部と、(a2) : エポキシ当量160~300g/eqの三官能以上のエポキシ樹脂50~20重量部の混合物である請求項1または2に記載の感光性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記(a), (b)成分の総量100重量部とし、さらに(f) : 無機フィラ5~30重量部、(g) : 熱酸発生剤0.1~1.0重量部、(h) : 増感剤0.1~5重量部を含有する請求項1, 2または3に記載の感光性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ブラインドビアホールによって層間の導通を図る高密度プリント配線板に用いられる感光性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化、軽量化を目的としたプリント配線板の高密度実装が盛んである。特に、ペアチップ、CSP (Chip Size Package)、BGA (Ball Grid Array) 等の高密度実装のために、配線形成の自由度が高いブラインドビアホールで層間の導通を図るビルトアップ方式のプリント配線板の製法が多く採用されている。

【0003】 ビルトアップ方式でのプリント配線板は、リフロー工程や金ワイヤボンディング工程等の部品実装時の加熱に耐え得ることが求められる。

【0004】 一方、ブラインドビアホールの形成には、高精度なドリル加工、レーザー加工、感光性樹脂を用いたフォトプロセスがあり、微細加工にはレーザー加工、フォトプロセスが採用される。

【0005】 レーザー加工では、絶縁層の樹脂材料の選択にほとんど制限が無いが、微細なブラインドビアホールの加工にエキシマレーザー等のランニングコストの高い装置を使用する必要がある。一方、フォトプロセスでは感光性樹脂を絶縁層とする必要があるが、簡易な装置で多数のブラインドビアホールを一括形成できることか

ら、生産性の点で有利である。

【0006】 こうしたフォトプロセスでビルトアップ方式により高密度なプリント配線板を製造するには、硬化後の耐熱性の優れたアルカリ現像または準水現像タイプの感光性樹脂組成物が必要とされ（特開平11-49847号、特開平10-41633号、特開平9-87366号公報）、有機溶媒やアルカリ成分を含む準水現像液で高解像度に、かつ、耐熱性の高い絶縁膜を形成できる。

【0007】 しかし、前記感光性エポキシ樹脂組成物はコンピュータの高処理速度化、通信機器のチャンネル数の増加、デジタル化のための電気信号の高周波数化に十分な対策がなされていない。プラスチックス、45号、38頁（1994年）に、電気信号の誘電損失は信号の高周波数化に伴ない、誘電損失∞信号周波数／光速×√誘電率×誘電正接のように増大し、電気信号は減衰していく。従って、前記感光性エポキシ樹脂組成物にも誘電損失の低減が強く求められている。

【0008】 こうした樹脂の低誘電正接化は多くの場合、樹脂中の極性基、特に、水酸基の含有率を低減し、嵩高い脂環構造を導入することによって行われる。しかし、このような樹脂では、不燃性の水溶液での現像が困難となるため、従来、低誘電正接材料を絶縁層とするプリント配線板のブラインドビアホールの加工には、有機溶剤現像タイプの感光性樹脂を用いたフォトプロセス、レーザー加工、ドリル加工が採用されていた。

【0009】 その例としては、構造中に水酸基を含まない環状オレフィンにエポキシ基を導入したエポキシ樹脂を絶縁層とする方法（特開平8-259784号公報）

があり、ブラインドビアホールの加工には有機溶剤を現像液とするフォトプロセスまたはレーザー加工が用いられている。しかし、ブラインドビアホールの加工には、加工できるビア径、生産性、加工時の安全性等から、アルカリまたは準水現像タイプの低誘電正接の感光性樹脂組成物が強く望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 アルカリ現像タイプの感光性樹脂組成物の低誘電正接化は、主鎖中に脂環構造を有する熱硬化性の低誘電正接エポキシ樹脂（約35重量%）を、光硬化性のカルボン酸変性エポキシアクリレート（約65重量%）に添加する方法がある（特開平5-163328号公報）。

しかし、この感光性樹脂組成物はカルボキシル基を有するエポキシアクリレートを多量に含有するため、硬化物の誘電正接は高い値を示すところであった。

【0011】 本発明の目的は、不燃性の水溶液で現像可能な低誘電正接の感光性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 1. 本発明の感光性エポ

キシ樹脂組成物は、(a)多官能エポキシ樹脂40～70重量部、(b)フェノール性水酸基を有する樹脂30～60重量部、前記(a)、(b)成分の総量100重量部に対して、(c)光酸発生剤1～10重量部を含有する感光性エポキシ樹脂組成物であり、少なくとも(b)成分が脂環構造を有する感光性エポキシ樹脂組成物にある。

【0013】2. (a)、(b)成分の総量100重量部に、さらに(d)脂環構造を有していてもよいカルボン酸変性エポキシアクリレート5～50重量部、(e)光ラジカル重合開始剤0.1～10重量部を含有する前記感光性エポキシ樹脂組成物にある。

【0014】3. 上記(a)成分としては、(a1)エポキシ当量90～190g/eqの二官能エポキシ樹脂20～50重量部と、(a2)エポキシ当量16.0～3.00g/eqの三官能以上のエポキシ樹脂50～20重量部の混合物が挙げられる。

【0015】4. さらに、(a)、(b)成分の総量100重量部として、(f)無機フィラ5～30重量部、(g)熱酸発生剤0.1～10重量部、(h)増感剤0.1～5重量部を含有する前記感光性エポキシ樹脂組成物にある。

【0016】樹脂の低誘電正接化は樹脂構造中の水酸基の低減、脂環構造の導入が有効なことが報告(特開平8-259784号、特開平5-163328号公報、回路実装学会誌、10巻、143～147頁、1995年)されている。しかし、アルカリ水溶液、または、若干の有機溶剤を含有する不燃性の準水現像液によって現像可能な感光性樹脂組成物の低誘電正接化については、殆ど検討されていなかった。

【0017】これは、アルカリ水溶液または準水現像液での現像に必要なアルカリ可溶成分であるフェノール性水酸基やカルボキシル基の導入が低誘電正接化に反するためである。

【0018】例えば、特開平10-41633号公報には、感光性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の例として、脂環式エポキシ樹脂が挙げられているが、その効果については全く考慮されていない。

【0019】本発明によれば、脂環構造を有するエポキシ樹脂やフェノールノボラック樹脂を、含有するエポキシ樹脂組成物に、光酸発生剤、熱酸発生剤を用いて硬化する感光性エポキシ樹脂組成物をアルカリ成分と高沸点有機溶剤を含有する準水現像液で現像し、硬化後の1MHzにおける誘電正接が0.007～0.016のブラインドピアホールを有する絶縁膜を形成することができた。

【0020】これは、脂環構造の導入による水酸基濃度の低減の効果、および、フェノール性水酸基、カルボキシル基とエポキシ基の反応によって生じる二級水酸基が、光、熱酸発生剤から生成した酸によって脱水反応

し、絶縁膜中から除去されることにより、誘電正接の一層の低減化がなされたものと推定される。

【0021】二級水酸基と酸との反応は図1のように推定されている(Chem. Mater. Vol. 11, p. 719～725(1999))。即ち、脂環構造の導入と酸触媒による脱水反応を利用すれば、樹脂系内に準水現像液で現像可能なほどのフェノール性水酸基、カルボキシル基を含有せしめても、十分な低誘電正接化が達成できるものと思われる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の感光性エポキシ樹脂組成物の組成について説明する。なお、ブラインドピアホールを有する絶縁膜を感光層と略称す。

【0023】本発明に適する感光性エポキシ樹脂組成物の組成としては、(a)多官能エポキシ樹脂40～70重量部、(b)フェノール性水酸基を有する樹脂30～60重量部、(a)、(b)成分の総量100重量部に対して(c)光酸発生剤1～10重量部を含有し、(a)、(b)成分の少なくとも一つが脂環構造を有する感光性エポキシ樹脂組成物が挙げられる。

【0024】ここで(a)成分の多官能エポキシ樹脂が40重量部未満ではTgが低下し、70重量部を超えると現像が困難になる。また、(b)成分のフェノール性水酸基を有する樹脂成分が30重量部未満では現像性が低下し、60重量部を超えるとTg、化学めつき液に対する耐性が低下する。

【0025】(c)成分の光酸発生剤については、1重量部未満では露光後の硬化が不十分となり、現像時に露光部分が溶解する恐れがあり、10重量部を超えると酸の対アニオンが感光層内に多量に残存し、絶縁特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0026】上記(a)成分の多官能エポキシ樹脂は、露光時、後加熱時に、光酸発生剤から生成する酸により架橋し、潜像を形成する成分である。

【0027】(a)成分として使用される多官能エポキシ樹脂は、後述の(b)成分が脂環構造を有していない場合は、感光層の誘電正接を低減するために脂環構造を有するエポキシ樹脂を選択する必要がある。(b)成分が脂環構造を有している場合には特に制限は無いが、好みの例としては(a1)エポキシ当量90～190g/eqの二官能エポキシ樹脂20～50重量部と、(a2)エポキシ当量16.0～300g/eqの三官能以上のエポキシ樹脂の混合物が挙げられる。

【0028】前記(a1)成分は、感光性エポキシ樹脂組成物のワニス粘度を低下させ、基板上の内層配線を埋めて、感光層表面を平坦化する働きがあり、感光性樹脂組成物をフィルム化した際には、感光性フィルムに可とう性を付与する作用がある。さらに、エポキシ当量の小さい樹脂を選定することによって、硬化後の感光層のTg、解像度を向上することができる。

【0029】(a1) 成分の二官能エポキシ樹脂の含有率が20重量部未満では十分なTg、解像度の向上が望めず、50重量部を超える場合では乾燥後の感光層にタックフリー性が無くなり、フォトマスクの密着露光が困難となる場合がある。

【0030】上記(a1)成分としては、各種ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が挙げられ、具体的には油化シェル製エピコート807、815、828、ダイセル工業製セロキサイド2021、P-2021、2021A、3000、エボリートGT300等が挙げられる。なお、セロキサイドは、脂肪族脂環式エポキシ樹脂である。

【0031】前記(a2)成分は、固体の三官能以上のエポキシ樹脂成分であり、本発明の樹脂系では、主にタックフリー性の向上のために添加される固形成分である。本樹脂が50重量部を超える場合は解像度が低下する。20重量部未満では十分なタックフリー性が得られない場合がある。

【0032】このエポキシ樹脂の例としては、ノボラック型、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペニタジェンとフェノールから合成された脂環構造を有するフェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂がある。

【0033】これらの市販されている例としては、油化シェル製エピコート180S65、住友化成製ESCN195、220、日本化薬製BREN-104、105、EOCN-104、旭電化工業製KRM-265-0、大日本インキ製EXA-7200が挙げられる。EXA-7200は脂環構造を有するエポキシ樹脂である。

【0034】前記(b)成分のフェノール性水酸基を有する樹脂は、準水現像液に対する溶解性を増して解像度を向上させると共に、硬化時にはエポキシ樹脂と反応して架橋密度を増し、Tgを向上する成分である。好ましい例としては、前記、(a1)、(a2)成分が脂環構造を含む場合は、特に制限は無く、その例としてはフェノールノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシフェニルマレイミド等があり、脂環構造を有するフェノールノボラック樹脂としては、ジシクロペニタジェンとフェノールから合成された日本石油製DPP-Mが挙げられる。

【0035】前記(c)成分の光酸発生剤は、露光時に酸を生成してエポキシ樹脂の硬化触媒となる成分である。その例としては種々のオニウム塩が挙げられ、BF₃、PF₅、AsF₅、SbF₅を対アニオンとするトリアリルスルホニウム塩、ジアリルヨウドニウム塩等があり、旭電化工業製SP-70、172、日本曹達製C1-2855、2823等、いずれも市販品が使用できる。

【0036】本発明では、(a)、(b)成分の総量を100重量部として、さらに(d)成分として脂環構造を有していてもよいカルボン酸変性エポキシアクリレート5~50重量部、(e)成分として光ラジカル重合開始剤0.1~10重量部を含有することが望ましい。

【0037】(d)成分のカルボン酸変性エポキシアクリレートは、感光性エポキシ樹脂組成物の準水現像液に対する溶解性を著しく向上させて、解像度を高くる。これは感光層内に、アルカリ水溶液に対する溶解性が高いカルボキシル基を導入したことによる。

【0038】また、一般に脂環構造を導入したエポキシ樹脂およびフェノールノボラック樹脂の硬化物は架橋密度が低いため、Tgが低いと云う問題が指摘されている。本発明の(a)~(c)を含有する感光性エポキシ樹脂組成物では、(a)成分としてエポキシ当量の小さな成分を使用することによって、架橋密度を増してTgの向上を図っている。

【0039】本樹脂系に、さらに(d)成分のカルボン酸変性エポキシアクリレートを添加することによって、Tgが著しく改善できる。これは、露光、現像後の加熱によって、(d)成分のカルボン酸変性エポキシアクリレートが有するカルボキシル基が、エポキシ樹脂と反応して架橋密度を増すためと考えられる。

【0040】(d)成分の添加量は、(a)、(b)成分の総量を100重量部として5~50重量部が好ましく、5重量部未満では、解像度、Tgの十分な改善がなされず、50重量部を超える場合ではTg、解像度のそれ以上の改善は認められず、逆に感光層の誘電正接が著しく低下する。

【0041】本発明に使用できる(d)成分は特に制限はなく、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールA型等のエポキシ樹脂に、アクリル酸、メタクリル酸などの感光基を導入し、さらに、エポキシアクリレートの二級水酸基に飽和あるいは不飽和多塩基酸無水物を作用させて、カルボン酸を付与したものが使用できる。

【0042】その例としては日本化薬製R-5259、主鎖中に脂環構造を有する大日本インキ製EXP-1421等がある。

【0043】前記(e)成分の光ラジカル重合開始剤は、(d)成分のカルボン酸変性エポキシアクリレートの光重合開始剤であり、その添加量は(a)、(b)成分の総量を100重量部として0.1~10重量部とすることが望ましく、本添加量範囲で十分な解像性が得られる。添加量が少ない場合には十分な解像度、Tgの改善が認められず、多い場合には生成するラジカル活性種が多くて重合が十分に進行せず、感光層が固く脆い硬化膜になるおそれがある。

【0044】(e)成分の光ラジカル重合開始剤の例としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、アセト

フェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、ナガセ工業製イルガキュアー184、261, 651, 907等の何れも市販品を用いることができる。

【0045】本発明の感光性エポキシ樹脂組成物では、(a)、(b)成分の総量を100重量部として、さらに(f)成分として無機フィラ5~30重量部、(g)成分として熱酸発生剤0.1~10重量部、(h)成分として増感剤0.1~5重量部を添加することが望ましい。

【0046】前記(f)成分の無機フィラは、感光層のタックフリーア性を向上すると共に、感光層の誘電正接を低くする成分で、感光層のめっき面の粗化効率を向上する成分でもある。その添加量が5重量部未満では前述の効果が発揮されず、30重量部を超えると解像度の低下を引き起こす場合がある。

【0047】(f)成分の無機フィラの例としては酸化ケイ素、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられ、その粒径は平均粒径が0.6~1.5μm、ばらつきの範囲は0.05~1.2μm程度のものが使用できるが、無機フィラが大き過ぎると解像度、絶縁信頼性の低下を招く。これらの無機フィラは市販品が使用できる。

【0048】前記(g)成分の熱酸発生剤は、露光、現像後の加熱によって新たに酸を生成し、感光層の硬化を促進してTgを高くる成分である。また、熱酸発生剤から生成した酸は、光酸発生剤から生成した酸と共に、熱硬化時にエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂、カルボン酸変性エポキシアクリレートとの反応で生成した二級水酸基を脱水する機能も有する。

【0049】その添加量が0.1重量部未満ではその効果が十分発揮されず、10重量部を超えると酸の対アニオンが感光層内に多量に残存し、絶縁特性に悪影響を与える場合がある。

【0050】(g)成分の熱酸発生剤の例としては、特開平57-49613号、特開平58-37004号公報に記載の脂肪族オニウム塩、例えば、2-ブチニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルロアンチモネートが挙げられ、具体的には旭電化工業製CP-66、三新化学工業製SI-100L、SI-150L等のいずれも市販品が使用できる。

【0051】前記(h)成分の増感剤は、光硬化反応の効率を高める成分であり、ペリレン、アントラセン、フェノチアジン、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、ベンゾフラビン、fosfin R、セトフラビンT等の色素がある。市販品としては旭電化工業製SP-100がある。増感剤の添加量は0.1重量部未満では十分な効果が認められず、5重量部以上添加しても、それ以上の感度の向上は認められない。

【0052】本発明の感光性エポキシ樹脂組成物は、さ

らに、樹脂特性、膜特性を向上するために、難燃剤、離型剤、レベリング剤、ゴム成分を適宜含有させてもよい。これらを用いることにより、難燃性、タックフリーア性、製膜性、粗化性等の特性を向上できる。

【0053】難燃剤は、感光層の難燃化に寄与する成分であり、難燃剤あるいは難燃助剤として知られている物質を使用できる。その例としては、各種エポキシ樹脂のハロゲン化物、赤りん、黄りん、りん酸エステル、ポリフォスフェート、ポリフォスフォネート、含りんポリオール、ポリりん酸等のりん系化合物、三酸化アンチモン等のアンチモン系の難燃剤が挙げられる。難燃剤の含有量は全樹脂成分を100重量部として1~10重量部とすることが望ましい。少ないと十分な難燃効果が得られず、多過ぎると解像度、めっき液汚染などの悪影響を与える。

【0054】離型剤は感光層の乾燥、硬化時に感光層表面に染み出し、感光層を被覆するものである。これにより、感光層のタックフリーア性が向上し、フォトマスクの密着露光が容易になる。本発明に適する離型剤としては、例えば、ポリシロキサン、ポリエーテル、その共重合体が挙げられる。市販品としてはサンノプロ製ペレノールF40、S43、東レ・ダウ・コーニング製SC5570、東芝シリコーン製TSA-750等がある。離型剤の含有量は全樹脂成分を100重量部として1~5重量部の範囲で用いることが望ましい。

【0055】レベリング剤は感光層を形成する際、感光層を平坦化する働きを有する。アクリル酸エステル系コポリマーが好ましく使用でき、市販品としてはモンサント社製モダフロー等がある。レベリング剤の含有量は全樹脂成分を100重量部として、0.1~10重量部とすることが望ましい。

【0056】ゴム成分は、クロム酸混液、過マンガン酸水溶液による感光層表面の粗化処理の際に粗化成分として機能し、ゴム微粒子を含むことが望ましい。ゴム粒子を感光層に分散することによって、感光層のTgの低下を抑制することができる。ゴム粒子の粒径は平均粒径0.05~0.3μm、最大1μm程度が好ましい。そのような例としてはJSR製XER-81, 91やゴム粒子をエポキシ樹脂に分散させた東都化成製YR-516, 528が挙げられる。ゴム成分の含有量は全樹脂成分を100重量部として5~20重量部とすることが望ましい。

【0057】本発明の感光性エポキシ樹脂組成物は適宜、溶剤を含んでいてもよい。即ち、上記各成分を溶剤に溶解、分散させたワニスとして保存、使用できる。

【0058】有機溶剤としてはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のケトン類、エーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリ

コールエーテル類、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート等のグリコール誘導体などを使用することができる。

【0059】本発明の感光性エポキシ樹脂組成物の現像に用いられる準水現像液としては、水溶性の沸点100℃以上の有機溶剤100～500ml/1、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸ナトリウム等の中から選ばれるアルカリ成分1～20g/1の混合水溶液が好ましい。

【0060】水よりも沸点の高い水溶性有機溶剤を現像液に配合することで、不燃性でなおかつアルカリ現像液にくらべて高い現像性を示す準水現像液を調整することができる。

【0061】本発明に用いられる水溶性の高沸点有機溶剤としては、2-ブトキシエタノール、2,2'-ブトキシメトキシエタノール、2,2'-ブトキシエトキシエタノール等のアルコール類が好ましく使用できる。

【0062】

【実施例】以下に実施例並びに比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、以下の説明中に部とあるのは、特に、断りの無い限り重量部を指す。

【0063】表1、2に本発明の感光性エポキシ樹脂組成物の実施例1～13、比較例1、2の組成と特性を示す。各感光性樹脂組成物は固形分量50%のメチルエチルケトン溶液として用いた。

【0064】また、本実施例、比較例に用いた各材料、試験方法を以下に示す。

【0065】P S F - 2 8 0 3 : 群栄化学製クレゾールノボラック型フェノール樹脂…b成分

D P P - M : 日本石油製、脂環構造を有するフェノールノボラック樹脂…b成分

K R M - 2 6 5 0 : 旭電化工業製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(22.0g/eq)…a2成分

2 0 2 1 A : ダイセル工業製、脂肪族脂環式エポキシ樹脂(13.1g/eq)…a1成分

E p - 8 2 8 : 油化シェル製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(19.0g/eq)…a1成分

酸化けい素：平均粒子径1μm…f成分

S P - 7 0 : 旭電化工業製光酸発生剤…c成分

S I 1 . 5 0 L : 三新化学工業製、熱酸発生剤…g成分

S P - 1 0 0 : 旭電化製、増感剤…h成分

R 5 2 5 9 : 日本化薬製、カルボン酸変性エポキシアクリレート(68.5mgKOH/g)…d成分

E X P - 1 4 2 1 : 大日本インキ製、脂環構造を有するカルボン酸変性エポキシアクリレート(72mgKOH/g)…d成分

I - 1 8 4 : ナガセ工業製、光ラジカル開始剤…e成分

S 4 3 : サンノプロ社製ポリシリコサン共重合体(離型剤)…その他添加剤

モダフロー：モンサント社製、アクリル酸エステル共重合体…その他添加剤

T P P : トリフェニルfosfin、熱硬化触媒…比較例2に使用。

【0066】(1) 誘電率、誘電正接の測定

厚さ18μmの銅箔に感光性エポキシ樹脂組成物をバーコーターにて塗布し、室温で1時間、90℃で30分間乾燥して、厚さ35～50μmの感光層を形成した。この試料に超高压水銀ランプで1500mJ/cm²の露光を施し、90℃/30分、160℃/60分、180℃/120分の加熱を施した。

【0067】試料を室温に冷やした後、銅箔を硫酸/過酸化水素水の水溶液を用いてエッチング除去し、水洗して、110℃/120分乾燥し、感光性エポキシ樹脂組成物の硬化フィルムを作製した。硬化フィルムの表面に直径20mmの電極を銀ペーストで描き、硬化フィルムの裏面全体に銀ペーストで対電極を形成した。

【0068】電極形成後の硬化フィルムを110℃/4時間乾燥して、誘電率、誘電正接測定用のサンプルを作製した。誘電率、誘電正接はアジレントテクノロジー製、4129Aインピーダンスアナライザー、1645-1Bテストフィックスチャードを用いて、測定周波数1MHzでの値を測定した。

【0069】感光性を持たない比較例2も同様の手法で硬化フィルムを作製し、誘電率、誘電正接を測定した。

【0070】(2) ガラス転移温度(Tg)の測定
前記、硬化フィルムを30mm×5mmの大きさに切断して試料を作成した。アイテー計測制御製、DVA-200を用いて動的粘弾性を測定してTgを求めた。測定条件は支点間距離20mm、測定周波数10Hz、昇温速度5℃/分、測定範囲は室温～250℃とした。

【0071】(3) 解像度評価

銅張積層板の銅表面に感光性エポキシ樹脂組成物をバーコーターにて塗布し、90℃で30分乾燥して膜厚35～50μmの感光層を形成した。直径1.0～16.0μmのピアホールマスクを介して、超高压水銀ランプの紫外光を1000～2500mJ/cm²露光した。

【0072】次いで、90℃/30分加熱し、室温に冷却後、準水現像液(2,2-ブトキシエトキシエタノール500ml/1、水酸化ナトリウム10g/1)で1～5分間、スプレー現像した。現像可能なブラインドピアホールの直径を解像度とした。

【0073】

【表1】

表 1

		実 施 例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	
組成	PSF-2803	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	D P P - M	60	45	30	30	30	30	45	45	0
	KRM-2650	40	55	70	20	45	50	32	32	45
	E p - 8 2 8	0	0	0	50	25	20	23	23	25
	酸化けい素	0	0	0	0	0	0	0	10	0
	S P - 7 0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	S I 150L	0	0	0	0	0	0	0	3	0
	S P - 1 0 0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0
	S 4 3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性	モダフロー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	誘電率	3.2	3.2	3.2	3.35	3.27	3.2	3.18	3.17	3.49
	誘電正接	0.012	0.012	0.014	0.016	0.015	0.015	0.013	0.01	0.023
	T g (℃)	120	138	146	180	185	185	185	200	215
	解像度(μm)	200	120	140	60	80	80	60	60	25
	膜厚(μm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40

【0074】

20 【表2】

表 2

		実 施 例					比較例
		9	10	11	12	13	
組成	R 5 2 5 9	0	5	11	50	0	0
	EXP1421	0	5	0	0	50	0
	I - 1 8 4	0	3	3	3	3	0
	D P P - M	45	45	45	45	45	45.5
	KRM2650	32	32	32	32	32	31.8
	2 0 2 1 A	23	23	23	23	23	22.7
	酸化けい素	10	10	10	10	10	10
	S P - 7 0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0
	S I 150L	3	3	3	3	3	0
特性	T P P	0	0	0	0	0	0.5
	S P - 1 0 0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0
	S 4 3	2	2	2	2	2	2
	モダフロー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	誘電率	3.07	3.15	3.2	3.3	3.29	3.12
性質	誘電正接	0.007	0.009	0.01	0.013	0.012	0.012
	T g (℃)	208	209	210	222	207	198
	解像度(μm)	60	40	30	20	30	-
	膜厚(μm)	40	45	50	40	42	40

【0075】 [実施例 1～3] (a) 成分としてノボラックエポキシ樹脂(KRM-2650)、(b) 成分として脂環構造を有するフェノールノボラック樹脂(D P P - M)を含有する感光性エポキシ樹脂組成物である。脂環構造を導入したことによって誘電正接は0.012～0.014の低い値を示した。

【0076】 現像に際しての必要露光量は2500mJ/cm²であり、それ未満では感光層に膨潤が生じた。

実施例1の解像度は、現像時間1分で200μm、実施

例2、3の解像度は、現像時間5分でそれぞれ120μmと140μmであった。なお、実施例1のものは、長時間現像すると感光層に膨潤が認められた。

【0077】 [実施例 4～6] (a 1) 成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(E p - 8 2 8)、(a 2) 成分としてノボラック型エポキシ樹脂(KRM-2650)、(b) 成分として脂環構造を有するノボラックエポキシ樹脂(D P P - M)を含有する感光性エポキシ樹脂である。脂環構造を導入したことによって誘電正

接は0.015～0.016の低い値を示した。

【0078】現像に際して必要な露光量は2500mJ/cm²であり、それ未満では、感光層に膨潤が生じた。現像時間5分での解像度は6.0～8.0μmであり、エポキシ当量の小さな(a-1)成分を添加したことにより解像度が向上し、同様にTgも180～185℃に改善された。

【0079】[実施例7] (a1)成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(Ep-828)、(a2)成分としてノボラックエポキシ樹脂(KRM-2650)、(b)成分として脂環構造を有するフェノールノボラック樹脂(DPP-M)を含有する感光性エポキシ樹脂組成物であり、脂環構造を有するDPP-Mの含有量を45部に増した組成である。

【0080】現像に際して必要な露光量は2500mJ/cm²であり、それ未満では、感光層に膨潤が生じた。現像時間5分での解像度は6.0μmであり、フェノールノボラック樹脂(DPP-M)を増加したことにより、実施例5、6のものよりも解像度が向上した。

【0081】[実施例8]実施例7に(f)成分として酸化ケイ素、(g)成分として熱酸発生剤(SI150L)、(h)成分として増感剤(SP100)を添加した感光性エポキシ樹脂組成物である。

【0082】酸化ケイ素の添加、熱酸発生剤の添加によって一層の低誘電正接化が達成され、その値は0.010であった。増感剤の添加によって現像に際して必要な露光量は1000mJ/cm²に低減された。現像時間5分での解像度は6.0μmであった。また、熱酸発生剤の添加によって感光層の硬化が進み、Tgは200℃となつた。

【0083】[実施例9]実施例8で使用した(a-1)成分であるEp828に替えて、脂環式エポキシ樹脂(2021A)を用いた組成物である。2021Aを使用したことによって一層の低誘電正接化が得られ、その値は0.007であった。

【0084】また、現像に際しての必要な露光量は1000mJ/cm²であり、現像時間5分での解像度は6.0μmであった。Tgはエポキシ当量の小さい脂環式エポキシ樹脂(2021A)を用いたことにより208℃となつた。

【0085】[実施例10～12]実施例9に(d)成分としてカルボン酸変性エポキシアクリレート(R5259)、(e)成分として光ラジカル重合開始剤を添加した感光性エポキシ樹脂組成物である。上記R5259

9を添加したことにより、Tgと解像度が改善された。

【0086】露光量1000mJ/cm²、現像時間2分での解像度は2.0～4.0μmと優れた値を示し、Tgも209～222℃と高い値を示した。誘電正接は上記R5259の添加量の増加と共に高くなるものの、0.009～0.013と低い値であった。

【0087】[実施例13]実施例12のカルボン酸変性エポキシアクリレート(R5259)に替えて、(d)成分として脂環構造を有するカルボン酸変性エポキシアクリレート(EXP1421)を添加した感光性エポキシ樹脂組成物である。

【0088】誘電正接は0.012と低く、Tgは207℃と高い値を示した。露光量1000mJ/cm²、現像時間2分での解像度は3.0μmと優れた値を示した。

【0089】[比較例1]脂環構造を含まない従来の感光性エポキシ樹脂組成物である。現像に必要な露光量は2500mJ/cm²であり、現像時間2分における解像度は2.5μmであった。

【0090】解像度(2.5μm)、Tg(215℃)は優れた値を示すものの、誘電正接は0.023であり、前記各実施例に比べて高い値を示した。

【0091】[比較例2]脂環構造を有する実施例9と同じ樹脂組成物を熱硬化触媒のTPPで硬化したものである。脂環構造を有することから誘電正接は0.012と低い値を示すものの、酸触媒で硬化した実施例9の0.007には及ばないことを確認した。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも1種の脂環構造を有するエポキシ樹脂またはフェノール性水酸基を有する樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物を、光酸発生剤、熱酸発生剤を用いた光、熱硬化システムで硬化することによって、不燃性の準水現像液による現像が可能で、硬化後の1MHzにおける誘電正接が0.007～0.016である感光性エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

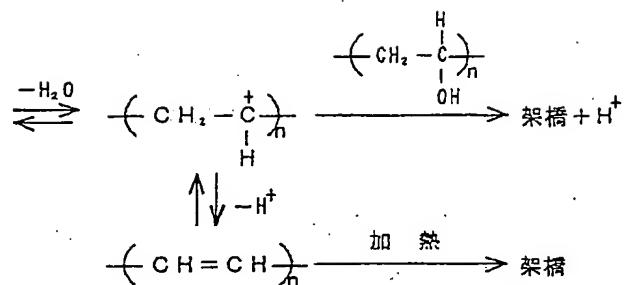
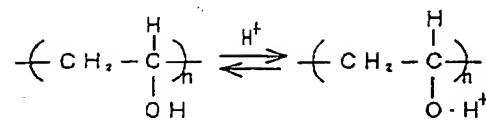
【0093】本感光性エポキシ樹脂組成物を用いることによって、安全で簡便な不燃性の準水現像液を用いたフォトプロセスで低誘電正接の絶縁層内に微細なブラインドピアホールを有するプリント配線板の製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】推定される水酸基と酸の脱水反応を示す図面である。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 川本 峰雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 赤星 晴夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 深井 弘之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

(72)発明者 入野 哲郎

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館工場内

Fターム(参考) 4J002 BC12Y CC03Y CD01W CD02W
 CD04W CD06X CD17X CD20Z
 DE148 DE238 DJ018 EB106
 EE027 EN136 EV296 FD018
 GP03 GQ00
 4J036 AA01 AA05 CA19 CA21 CA22
 FA01 FB07 FB08 GA01 GA06
 HA02 JA08 JA09